

[文章编号] 1000-1182(2010)05-0484-04

烧结次数对稀土氧化物着色齿科四方多晶氧化锆陶瓷的色度学影响

高燕^{1,2} 张富强^{1,2} 黄慧^{1,2} 归林华³

(1.上海交通大学医学院附属第九人民医院·口腔医学院 口腔修复科;

2.上海市口腔医学研究所·上海市口腔医学重点实验室, 上海 200011;

3.中国科学院 硅酸盐研究所, 上海 200050)

[摘要] 目的 探讨烧结次数对以稀土氧化物作为着色剂制备的与天然牙颜色匹配的齿科四方多晶氧化锆陶瓷颜色的影响。方法 采用内着色法制备6种不同着色剂成分含量的与天然牙色匹配的齿科钇稳定四方多晶氧化锆陶瓷(S1、S2、S3、S4、S5、S6)试件, 并使用ShadeEye NCC电脑比色仪对不同烧结次数的试件的颜色进行色度测定, 采用SAS 6.12统计软件对反复烧结不同次数的颜色参数变化进行单因素方差分析。结果 6种试件反复烧结后的色差变化范围为0.10~1.47, 其中S1、S2、S6试件的明度值降低($P<0.05$), S3、S4、S5试件的明度值无明显变化($P>0.05$), 而6种试件的色相值和彩度值均无明显变化($P>0.05$)。结论 稀土氧化物着色齿科四方多晶氧化锆陶瓷的颜色稳定性高, 反复烧结对其色度无明显影响。

[关键词] 四方多晶氧化锆; 稀土氧化物; 烧结次数; 色度

[中图分类号] R 783.2 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1000-1182.2010.05.007

The effect of firing times on the chroma of tetragonal zirconia polycrystal by adding rare-earth oxides
GAO Yan^{1,2}, ZHANG Fu-qiang^{1,2}, HUANG Hui^{1,2}, GUI Lin-hua³. (1. Dept. of Prosthodontics, The Ninth People's Hospital, School of Stomatology, Shanghai Jiao Tong University School of Medicine, Shanghai 200011, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Stomatology and Shanghai Research Institute of Stomatology, Shanghai 200011, China; 3. Dept. of Silicate, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

[Abstract] **Objective** The aim of this study is to evaluate whether the firing times affect the chroma of zirconia by adding rare-earth oxides. **Methods** Six kinds(S1, S2, S3, S4, S5, S6) of tooth-like yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal(Y-TZP) were available by introducing internal colorating technology, the color were gauged with ShadeEye NCC chromatometry instrument, and one-way ANOVA was used to analysis the color of each kind of tooth-like zirconia after 1, 2, 3, 4, 5 times firing individually. **Results** After 1, 2, 3, 4, 5 times firing respectively, the chromatic aberration ranged between 0.10~1.47 merely. The luminosity of three kinds(S1, S2, S6) of tooth-like zirconia were decreased($P<0.05$), the luminosity of the other three kinds(S3, S4, S5) of tooth-like zirconia were not obviously changed($P>0.05$), as for the hue and chroma, no significant differences were found($P>0.05$). **Conclusion** There are no significant influence on the color of tooth-like Y-TZP after 1, 2, 3, 4, 5 times firing respectively, the chroma of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal by adding rare-earth oxides are with high stability.

[Key words] tetragonal zirconia polycrystal; rare-earth oxide; firing times; chroma

要获得具有理想美学效果的高强度四方氧化锆全瓷修复体, 临床上通常需要通过特殊染色及在其

表面涂覆饰面瓷来达到与天然牙颜色匹配的理想效果。由于在修复体制作和修改过程中, 全瓷基底冠和饰面瓷常需要经过多次高温烧结, 而反复烧结对金瓷修复体颜色的稳定性会产生影响^[1-2], 但对着色氧化锆全瓷修复体基底瓷将产生何等影响, 尚缺乏足够的文献支持。本课题组前期研究证实稀土氧化物作为钇稳定四方多晶氧化锆陶瓷(yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal, Y-TZP)的着色剂是

[收稿日期] 2009-12-31; [修回日期] 2010-02-27

[基金项目] 上海市科学技术委员会生物医药重点基金资助项目(09411954600); 上海市科学技术委员会基金资助项目(08DZ2271100); 上海市高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金资助项目(jdy09046)

[作者简介] 高燕(1979—), 女, 陕西人, 住院医师, 博士

[通讯作者] 张富强, Tel: 021-63138341-5276

可行的^[3]。因此，本实验的目的在于探讨烧结次数对使用内着色法制备的6种牙色四方多晶氧化锆基底瓷色度学的影响规律，以期为以后的临床修复工作提供依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

TZ-3Y-BE陶瓷粉体(批号Z305181P, Tosoh公司, 日本), 平均粒径27 nm, 比表面积14.9 m²·g⁻¹。粉体添加剂的主要成分(质量分数)为: 5.320%的Y₂O₃, 0.257%的Al₂O₃, 0.004%的SiO₂, 0.004%的Fe₂O₃, 0.026%的Na₂O。稀土氧化物着色剂的主要成分为: Pr₆O₁₁(批号F20060803)、CeO₂(批号F20060525)、Er₂O₃(批号F20060516)、MnO₂(批号20040922), 均为上海化学试剂厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 试件制备 在TZ-3Y-BE陶瓷粉体中掺入6种不同成分含量的稀土氧化物着色剂粉体, 采用内着色法制备6种与天然牙色匹配的着色齿科Y-TZP试件(表1)。具体制备过程如下: 将粉体:无水乙醇:球磨珠按1:1:1的比例置入玛瑙球磨罐中, 以200 r·min⁻¹的转速湿性球磨24 h混匀, 随后将其置入恒温干燥箱, 在100 ℃条件下脱水干燥12 h, 过180目筛, 300 MPa冷等静压成型并保压3 μm。采用两段式烧结工艺1 350 ℃进行无压烧结, 制备4 mm×1 mm×25 mm规格试件, 每试件各5个试片。在磨抛机上研磨上下两面, 控制表面粗糙度小于0.3 min。在丙酮和无水乙醇液中分别超声清洗2 min后烘干备用。

表 1 6种试件的着色剂成分组成

Tab 1 Ingredient composition of colorant of 6 kinds of test piece				
试件	着色剂成分的质量分数/%			
	Pr ₆ O ₁₁	CeO ₂	Er ₂ O ₃	MnO ₂
S1	0.005	0.400	0.400	0.030
S2	0.020	0.600	0.300	0.020
S3	0.040	0.800	0.600	0.020
S4	0.020	1.000	0.600	0.020
S5	0.010	0.800	0.500	0.010
S6	0.015	0.200	0.200	0.030

1.2.2 试件反复烧结 6种试件分别进行1、2、3、4、5次的反复烧结, 每次烧结程序具体如下: 预热至500 ℃, 保温2 min, 然后以60 ℃·min⁻¹的升温速率经7.27 min后升温至950 ℃并保温1 min, 然后抽真空, 持续7.27 min后自然降至室温。

1.2.3 试件色度值测定 应用CIE1976L*a*b*色度系

统进行颜色的表征。其中, L*代表明度, a*正值代表偏向红色, 负值代表偏向绿色, b*正值代表偏向黄色, 负值代表偏向蓝色。试件之间的色差(ΔE)的计算公式为: $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$, 其中ΔL*、Δa*、Δb*分别为不同反复烧结次数与未经过反复烧结的试件间L*、a*、b*值之差。使用Shade-Eye NCC电脑比色仪对试件进行色度测定。具体步骤: 1)每次测试前用标准白板校正, 去除因电信号不稳定带来的测试误差。2)待标准白板校正完成后将测试探头置于样品试件的中心前进行色度测定。每个试片测3次, 取均值。每次测量时样品旋转90°, 样品色度值的测量结果由仪器自带微机系统处理并输出。

1.3 数据的统计分析

采用SAS 6.12软件进行统计分析, 对反复烧结不同次数的颜色参数变化进行单因素方差分析, 检验水平α=0.05。

2 结果

制备的6种Y-TZP试件的颜色参数见表2。6种试件反复烧结后的颜色参数变化情况见图1~3。从图中可见, 6种试件随烧结次数的增加, 明度值有下降趋势, 而彩度值和色相值变化趋势不明显。

表 2 6种Y-TZP试件的颜色参数(̄x±s)

试件	颜色参数		
	L*	a*	b*
S1	68.80±0.21	-0.60±0.05	16.60±0.22
S2	78.80±0.17	0.90±0.27	14.60±0.13
S3	77.50±0.28	-1.00±0.13	13.80±0.26
S4	77.30±0.32	0.27±0.21	17.93±0.43
S5	80.37±0.39	0.40±0.06	12.20±0.24
S6	76.20±0.47	-0.60±0.09	15.40±0.13

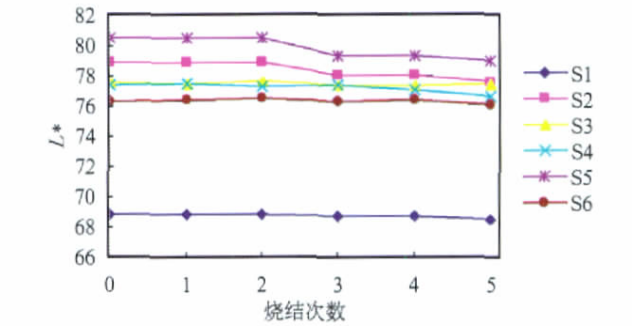


图 1 6种试件反复烧结后的L*变化

Fig 1 L* change with different sintering times of 6 kinds of test piece

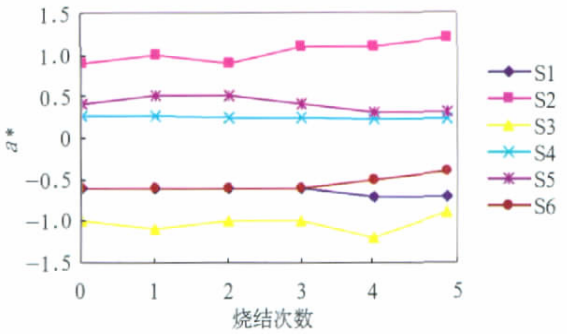


图 2 6种试件反复烧结后的a*变化
Fig 2 a* change with different sintering times of 6 kinds of test piece

6种试件反复烧结后的色差变化范围为0.10~1.47(表3)。随着反复烧结次数的增加色差增大,1次烧结后的色差最小,除S1试件在第4次烧结后的色差最大($\Delta E=0.52$)外,其余5种试件均在第5次烧结时的色差达到最大,S5试件第5次烧结后的色差

$\Delta E=1.47$ 。反复烧结1、2、3、4、5次后,6种试件的各项颜色参数变化的统计结果见表4,从表4可见,反复烧结后,S1、S2、S6试件的明度值降低($P<0.05$),S3、S4、S5试件的明度值无明显变化($P>0.05$);6种试件的色相值和彩度值均无明显变化($P>0.05$)。

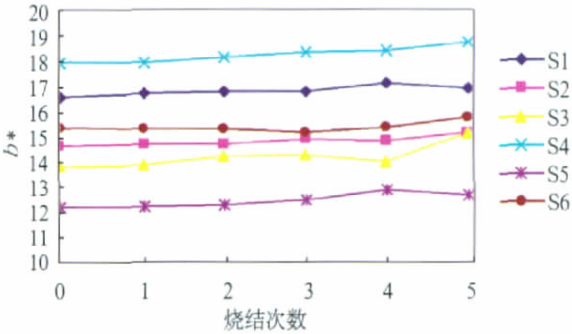


图 3 6种试件反复烧结后的b*变化
Fig 3 b* change with different sintering times of 6 kinds of test piece

表 3 6种试件反复烧结后的色差($\bar{x}\pm s$)

Tab 3 ΔE with different sintering times of 6 kinds of test piece($\bar{x}\pm s$)

烧结次数	ΔE					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
1	0.10±0.35	0.14±0.35	0.17±0.35	0.10±0.31	0.10±0.25	0.14±0.15
2	0.20±0.51	0.10±0.31	0.39±0.51	0.14±0.21	0.16±0.21	0.22±0.31
3	0.22±0.47	0.96±0.47	0.54±0.47	0.31±0.37	1.14±0.37	0.28±0.27
4	0.52±0.68	0.94±0.38	0.35±0.68	0.53±0.28	1.34±0.28	0.14±0.38
5	0.36±0.33	1.46±0.31	1.20±0.33	1.14±0.13	1.47±0.33	0.98±0.33

表 4 6种试件反复烧结后的颜色参数变化统计分析

Tab 4 Statistical analysis of color parameter of 6 kinds of test piece after cyclic firing procedure

试件	P值		
	L^*	a^*	b^*
S1	0.023	0.055	0.132
S2	0.028	0.108	0.059
S3	0.065	0.202	0.072
S4	0.121	0.270	0.103
S5	0.051	0.115	0.053
S6	0.032	0.306	0.268

3 讨论

稀土元素在陶瓷上的应用主要是利用了稀土独特的光学性能来作为着色或助色原料。添加稀土氧化物和过渡金属氧化物是陶瓷材料最常见的着色方法,如在粉体中添加 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 ZnO 和 Bi_2O_3 等氧

化物着色剂使陶瓷获得自然牙色效果;镨离子使氧化锆呈黄色,铁离子使氧化锆呈褐色,钒离子使氧化锆呈黄绿色^[4];王德平等^[5]认为含量小于0.002%的 Pr_2O_3 在高纯度的TZP中着色能力很强;黄慧^[3]报道 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 能赋予TZP陶瓷黄色品, Er_2O_3 能使TZP陶瓷呈红色, MnO_2 能改善TZP的明度。

本实验所使用的着色剂主要成分有 Pr_6O_{11} 、 CeO_2 、 Er_2O_3 、 MnO_2 ,其分别是第4周期的过渡元素(MnO_2)和稀土元素(Pr_6O_{11} 、 CeO_2 、 Er_2O_3)。其着色机制主要是过渡性元素具有 $4s^{1-2}3d^1$ 型电子结构,稀土元素离子具有 $6s^{1-2}$ 、 $5d^{1-8}4f^1$ 型特殊电子层结构,它们的外层均未充满电子。这些未成对电子不稳定,容易在各层的次亚层轨道间发生跃迁,就是这些未成对电子受到可见光光能的激发,从基态激发至激发态所致。因此只要基态和激发态之间的能量差处于可见光范围时,相应波长的单色光即被吸收而发色。采用粉体掺杂机械混合法向TZ-3Y-BE陶瓷粉体中添加微量的着色剂,经优化筛选获得6种与天然牙颜色匹配的着色齿科四方多晶氧化锆陶瓷。本研究使

用ShadeEye NCC电脑比色仪进行测色,结果表明,6种与天然牙色匹配的四方多晶氧化锆陶瓷反复烧结1、2、3、4、5次后,仅S1、S2、S6试件的明度值降低($P<0.05$),S3、S4、S5试件的明度值无明显变化($P>0.05$);6种试件的色相值和彩度值无明显变化($P>0.05$),说明致色离子在烧结温度范围内相对稳定。从表3、4来看,虽然明度的变化在统计学上是有意义的,但色差值的变化范围是有限的,变化范围仅为0.10~1.47,表明反复烧结对着色的四方氧化锆陶瓷的颜色无明显影响,这有利于饰面瓷在修饰过程中颜色的调配。而通过微量稀土着色剂致色效应获得的着色齿科四方多晶氧化锆陶瓷颜色的高稳定性,可能是因为陶瓷的内部结构在反复烧结后并未发生明显的改变,着色的氧化物在陶瓷首次烧结完成后就已经与氧化锆发生反应或以固溶的形式进入氧化锆晶格形成稳定的结构,所以即使高温反复烧结,颜色亦较稳定。

一般认为,50%的人不能分辨出 ΔE 为1时的颜色差异,其在牙齿的颜色空间范围之内, ΔE 为1~2时,人眼基本上不能分辨色差^[6]。但临床可接受的 ΔE 可以达到2~4^[7]。所以反复烧结后颜色的改变仍处于临床可接受的范围之内。

何邕江等^[8]研究了反复烧结对In-Ceram全瓷修复体颜色稳定性的影响,认为反复烧结可使In-Ceram体瓷的明度和彩度增加,色相向着黄色偏移,对In-Ceram体瓷的颜色稳定性产生一定的影响,并认为这可能是体瓷内部结构在反复烧结中发生改变而产生的,当光线通过瓷体时会受到陶瓷的晶相、玻璃相和气相3种结构的影响,从而产生反射、折射和散射,表现出不同的颜色。In-Ceram体瓷的反复烧结可能产生新的晶相,也可能改变所生成的晶体的大小和结构,气相的体积也会发生改变,因而可能改变其颜色。在金属烤瓷修复中,反复烧结后修复体颜色会有改变,孙颖等^[9]报道金属烤瓷修复体烧结5次以上的变色主要是明度增加,与体瓷的明度和饱和度增加有关。

本实验测试的试件是采用内着色方法制备的6种四方多晶氧化锆陶瓷,在经过反复烧结后,除了试件S1、S2、S6明度值有变化,其他颜色参数均未有明显的变化。这是因为着色剂的着色不仅与其本身的性质有关,而且还取决于着色剂的性质和结构,Y-TZP的呈色深度与着色剂的数量密切相关,而与烧结温度无关。张培萍等^[10]认为彩色氧化锆陶瓷中不存在致色离子的独立化合物(氧化物或含氧盐),通过添加少量稀土致色离子,就可获得颜色

稳定的彩色氧化锆陶瓷。本实验中添加着色剂的剂量是极微量的,微量的着色剂不会改变氧化锆粉体的结构特征,同时由于着色剂的离子半径与 Zr^{4+} 相近,他们容易进入氧化锆的晶格内与之形成固溶体,从而形成稳定的结构,获得稳定的着色效果,而明度值降低的原因可能是试件S1、S2、S6中着色剂的质量百分含量相对较少,反复烧结后氧化锆陶瓷内出现多次的相变转化,导致显微结构发生了变化,晶粒和气孔出现重新排列,从而影响其明度。

[参考文献]

- [1] Oilo M, Gjerdet NR, Tvinnereim HM. The firing procedure influences properties of a zirconia core ceramic[J]. Dent Mater, 2008, 24(4): 471-475.
- [2] Barghi N, Goldberg J. Porcelain shade stability after repeated firing[J]. J Prosthet Dent, 1977, 37(2): 173-175.
- [3] 黄慧. 齿科可切削氧化锆陶瓷及着色工艺的实验研究[D]. 上海: 上海交通大学口腔医学院, 2006: 40.
HUANG Hui. Experimental study on dental machinable zirconia and its colouration[D]. Shanghai: School of Stomatology, Shanghai Jiao Tong University, 2006: 40.
- [4] Filser FT. Direct ceramic machining of ceramic dental restorations[D]. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology, 2001: 83-89.
- [5] 王德平, 黄文晔. 着色剂 Pr_2O_3 对 ZrO_2 陶瓷性能的影响[J]. 建筑材料学报, 1999, 2(4): 329-333.
WANG De-ping, HUANG Wen-xi. Effect of colouring agent Pr_2O_3 addition on properties of zirconia ceramics[J]. J Building Materials, 1999, 2(4): 329-333.
- [6] Ecker GA, Moser JB. Visual and instrumental discrimination steps between two adjacent porcelain shades[J]. J Prosthet Dent, 1987, 58(3): 286-291.
- [7] Douglas RD, Brewer JD. Acceptability of shade differences in metal ceramic crowns[J]. J Prosthet Dent, 1998, 79(3): 254-260.
- [8] 何邕江, 黄红园. 反复烧结对In-Ceram全瓷修复体颜色稳定性的影响[J]. 中华口腔医学杂志, 2002, 37(2): 138.
HE Yong-jiang, HUANG Hong-yuan. Effect of repeated firing on the stability of In-Ceram restoration[J]. Chin J Stomatol, 2002, 37(2): 138.
- [9] 孙颖, 王忠义, 王宝成. 烧结次数对金属烤瓷修复体颜色三要素的影响[J]. 实用口腔医学杂志, 2002, 18(2): 126-128.
SUN Ying, WANG Zhong-yi, WANG Bao-cheng. The influence of repeated firings on the color of porcelain-fused-to-metal crown restoration[J]. J Pract Stomatol, 2002, 18(2): 126-128.
- [10] 张培萍, 吴国学, 迟效国. 高韧性彩色氧化锆陶瓷的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(增刊 1): 650-653.
ZHANG Pei-ping, WU Guo-xue, CHI Xiao-guo. Preparation and properties research of toughened colorful zirconia ceramics [J]. Rare Metal Materials Engineering, 2005, 34(Suppl 1): 650-653.

(本文编辑 李彩)